

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—93806

⑨ Int. Cl.<sup>3</sup>  
B 22 F 9/28  
// C 22 C 1/00  
33/00

識別記号

庁内整理番号  
7141—4K  
8019—4K  
6535—4K

⑬ 公開 昭和59年(1984)5月30日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 針状 Fe—Co 合金の製造方法

門真市大字門真1006番地松下電  
器産業株式会社内

⑯ 特 願 昭57—201401

⑰ 出 願 人 松下電器産業株式会社

⑱ 出 願 昭57(1982)11月16日

門真市大字門真1006番地

⑲ 発 明 者 青木正樹

⑳ 代 理 人 弁理士 森本義弘

明 細 書

1. 発明の名称

針状 Fe—Co 合金の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 減圧中で 250℃～450℃で加熱し気化せしめた塩化鉄と塩化コバルトと水素の混合ガスを 550℃～1150℃に加熱された基体上に流して針状の Fe—Co 合金を析出させた後、基体より Fe—Co 合金を回収する針状 Fe—Co 合金の製造方法。

2. 水素の流量が 100cc/分～1000cc/分である特許請求の範囲第1項記載の針状 Fe—Co 合金の製造方法。

3. 減圧状態が 10Torr～200Torr である特許請求の範囲第1項記載の針状 Fe—Co 合金の製造方法。

4. FeCl<sub>3</sub>と CoCl<sub>2</sub>の混合重量比が 1:0.01～1:0.7である特許請求の範囲第1項記載の針状 Fe—Co 合金の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は高密度記録可能な針状 Fe—Co 合金の製造方法に関するものである。

従来例の構成とその問題点

現在実用に供されている磁気テープ、磁気ディスク用の磁性粉体はほとんど  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (マグヘマイト) の針状粒子を使用している。しかし近年、磁気記録再生用機器の小型軽量化が進むにつれて記録媒体に対する高性能化の要求が高まってきた。すなわち高密度記録、高出力特性および周波数特性の向上が要求されている。磁気記録媒体において上記のような要求を満たすために必要な磁性材料の特性は大きな飽和磁化と高い保磁力を有することである。ところで従来から磁気記録媒体に用いられている磁性材料は上記した  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (マグヘマイト) の他に、マグネタイト (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)、二酸化クロム (CrO<sub>2</sub>) 等の磁性粉末があるが、これらの磁性粉末の飽和磁化 ( $\sigma_s$ ) は、高々 90emu/g、保磁力 (Hc) は高々 500Oe (エールステッド) であり、これらの磁性粉末を使用した磁気記録媒体で

は再生出力および記録密度に限界を与えてしまう。更にCoを含有した $\text{Co}\cdot\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁性粉では保磁力(Hc)は8000eと高いが、飽和磁化( $\sigma_s$ )は60~80 emu/gと低いものになってしまい、これもまた再生出力および記録密度に限界を与えてしまう。最近、高出力および高密度記録に適する特性を有する磁性粒子粉末、すなわち大きな飽和磁化と高い保磁力を有する磁性粉体の開発が盛んである。そのような特性を有するものとしてはFe-Coを主体とする針状磁性粉末がある。Fe-Coの針状磁性粉末では、 $\sigma_s$ は180emu/g、Hcは12000e程度が得られ、高い再生出力と高い記録密度を有する媒体の作成が可能である。Fe-Coの針状粒子を得るために従来から行なわれている方法としては、

- ① 酸化鉄還元法、すなわち針状のCo含有酸化鉄粉末を還元性ガス中で還元しFe-Co合金の粉末とする方法。
- ② ボロハイドライド法、すなわち水素化ホウ素ナトリウムを還元剤として、水溶液中でFe、Coの塩類(例えば硫酸第1鉄、硫酸コバ

ルト)を還元する方法。

等がある。これら①②の従来方法から得られる磁性粉末は次のような欠点を有している。これらの方法で得たFe-Co粒子はすべて酸化しやすい。特に反応後の粉末を空気中にいきなり取り出すと空気中の酸素と反応し、発火したりする恐れがあるため、還元あるいは析出後、ただちにアセトン等の有機溶剤中に入れて空気中に取り出し、その後空気に触れないようにして樹脂や高級脂肪酸等と混合分散させる処理をしなければならない。またこのような方法で得られたFe-Co粒子は酸化物の還元や水溶液中の析出過程でいろいろな欠陥が導入され、Fe-Coの理論的飽和磁化 $\sigma_s \approx 285 \text{ emu/cc}$ より低い180emu/cc程度にしかなっていないし、Hcも12000e程度で低く、耐候性も良くない(耐湿テストによる $\sigma_s$ の減少、主に酸化による。)という欠点を持っている。

#### 発明の目的

本発明は上記従来の欠点を解消するもので、粒子の形状が針状であり、しかも高い飽和磁化と高

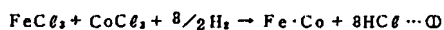
い保磁力を有し、さらに欠陥が少なく耐候性に富んで空気中でも容易に扱える磁性粉体の製造方法を提供することを目的とする。

#### 発明の構成

上記目的を達成するため、本発明の針状Fe-Co合金の製造方法は、減圧中で250℃~450℃で加熱し気化せしめた塩化鉄と塩化コバルトと水素の混合ガスを550℃~1150℃に加熱された基体上に流して針状のFe-Co合金を析出させた後、基体よりFe-Co合金を回収するものである。

#### 実施例の説明

以下、本発明の実施例について、図面に基づいて説明する。本発明は気相法によつて針状のFe-Co粉末を得ようとするものである。すなわちFe-Coの針状結晶(ホイスカー)を下記の化学反応によつて、基体上に析出させ、その後そのFe-Coの針状結晶を回収して磁性粉体とするものである。



ここで $\text{FeCl}_3$ は塩化鉄、 $\text{CoCl}_2$ は塩化コバルト、 $\text{H}_2$ は水素、 $\text{HCl}$ は塩化水素である。ただし塩化鉄、

塩化コバルトは $\text{FeCl}_2$ 、 $\text{CoCl}_2$ の形で良い。この反応は通常常圧で500℃以上の温度で起こり、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{CoCl}_2$ および $\text{H}_2$ の流量、あるいは反応炉内の気圧および基体の温度等により種々の結晶の形態および合金比率のものが得られるが、一般に①式で示される反応は塩化物の還元析出反応であり、原理的に高純度でしかも欠陥の少ない結晶が得られる。特にホイスカーの場合は無欠陥に近いものが得られるとされている。欠にFe-Coの針状粉末を作成する装置の原理的な構造の例について図面を用いて説明する。図において(1)は水素供給ポンプ、(2)は反応用炉芯管(石英製)、(3)は $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{CoCl}_2$ の蒸発用ヒータ、(4)はFe-Coの針状結晶析出反応用のヒータ、(5)は $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{CoCl}_2$ を入れておくポート(Fe製)、(6)は針状Fe-Co析出用基体、(7)は排気用兼圧力調整用のロータリーポンプ、(8)はバルブである。まず反応用炉芯管(2)内のポート(5)に $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{CoCl}_2$ を入れ、それをヒータ(3)の所に置く。次にモリブデン製の析出用基体(6)をヒータ(4)の所に置きロータリーポンプ(7)を使用して反応

用炉芯管(2)内の空気を排出し、ヒータ(3)を250℃～450℃に、ヒータ(4)を550℃～1150℃に夫々加熱して、水素供給ポンプ(1)のバルブ(8)を開き水素を100cc/分～1ℓ/分の量で流して針状Fe-Coの析出分解反応を基体(6)上で起こさせる。反応中は、ロータリーポンプ(7)のバルブ(8)を調整し、10Torr～200Torrにしておく。反応終了後ヒータ(3)(4)を切り、炉の温度が低下してから基体(6)を取り出し、析出した針状Fe-Coを基体(6)から回収し、磁気的特性を測定する。ここでヒータ(3)の温度を250℃～450℃にしたのは、250℃以下では $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{CoCl}_2$ の蒸気圧が低く、従つて $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{CoCl}_2$ の流量が少なく、基体(6)上でFe-Coが析出しにくいためである。また450℃以下にしたのは、450℃以上になると特に $\text{CoCl}_2$ の蒸発量が多くなり過ぎて基体(6)上で針状の任意のFe-Co合金結晶が得にくくなるためである。すなわちFe-Co合金の組成をコントロールするのが困難で組成ずれを起こすためである。水素の流量を100cc/分～1000cc/分にしたのは100cc/分以下ではFe-Coの析出速度が遅いため

で、1000cc/分以上では良質の針状結晶が得られにくいためである(粉状のFe-Coになりやすい)。ヒータ(4)の温度を550℃～1150℃にしたのは、550℃以下では針状Fe-Coの析出が起こらず、1150℃以上では基体と析出Fe-Coが反応を起こし、磁気特性の良好なものが得られないためである。さらに反応中の圧力を10Torr～200Torrにしたのは、10Torr以下(10mmHg以下)では気体分子の数が少なく析出速度が遅いため、200Torr以上では熱力学的に過飽和度が低くなり針状よりも粒状や粉末状のFe-Coが析出しやすいためである(常圧では過飽和度が低く針状になりにくい)。また $\text{FeCl}_3$ と $\text{CoCl}_2$ の混合重量比を1:0.01～1:0.7にしており、この理由は1:0.01より比率が下るとCoの添加効果がなく、従つて高い $\sigma_s$ が得られない。また1:0.7以上ではCoの量が多くなり過ぎて $\sigma_s$ がFe単独の場合より低下してしまうためである。

以下に具体実施例について説明する。先ず幅8cm、長さ20cm、厚さ3mmのモリブデン板(基体)

を炉芯管の中の反応ゾーンに置き、次に $\text{FeCl}_3$  100gr、 $\text{CoCl}_2$  1grをFe製のポートに載せ、蒸発ゾーンに置いた。次いでロータリーポンプで空気を排出し、蒸発ゾーン( $\text{FeCl}_3$ を置いた所)を250℃、反応ゾーン(モリブデン板を置いた所)を550℃にして、水素( $\text{H}_2$ )を100cc/分の割合で流し、炉内の圧力を10Torrとなるようバルブを調整し約30分反応させた。次に、各ゾーンのヒータを切り温度が100℃以下になるまで水素を流し続け、100℃以下になつたとき空気を入れてモリブデン基体を取り出し、この上に析出した針状Fe-Coの結晶を払い落して回収する。この粉末を電子顕微鏡で観察したところ、軸比(長軸/短軸)は約45で長軸の長さは1.0 $\mu\text{m}$ であつた。次にこの針状粉末の飽和磁化 $\sigma_s$ と保磁力Hcを測定した結果、 $\sigma_s = 190\text{emu/cc}$ 、 $H_c = 1280\text{Oe}$ であつた。次に耐候テストとしてこの針状粉末を60℃、90%の相対湿度(RH)中に7日間放置した後、 $\sigma_s$ を測定したところその変化が-2.4%の減少であつた。結果は次表の試料番号1に示す。

| 試料番号 | 蒸発ゾーンの温度(℃) | 反応ゾーンの温度(℃) | $\text{FeCl}_3$ と $\text{CoCl}_2$ の重量比 | 反応時間の圧力(Torr) | 水素の流量(cc/分) | 飽和磁化 $\sigma_s$ (emu/cc) | 保磁力Hc(Oe) | 析出形状 | 新磁気特性60℃、90%RH、7日間の放置後の $\sigma_s$ の相対変化(%) |
|------|-------------|-------------|--|---------------|-------------|--------------------------|-----------|------|---|
| 1    | 250         | 550         | 1/0.01                                 | 10            | 100         | 190                      | 1280      | 針状   | -2.4  |
| 2    | 300         | 700         | 1/0.1                                  | 50            | 215         | 1810                     | 1315      | 針状   | -1.2  |
| 3    | 350         | 900         | 1/0.3                                  | 200           | 280         | 1315                     | 1315      | 針状   | -0.6  |
| 4    | 400         | 1100        | 1/0.5                                  | 500           | 225         | 1810                     | 1310      | 針状   | -0.9  |
| 5    | 450         | 1300        | 1/0.7                                  | 1000          | 220         | 1808                     | 1308      | 針状   | -1.1  |
| 6    | 500         | 1500        | 1/0.9                                  | 2000          | 210         | 1800                     | 1300      | 針状   | -1.3  |
| 7    | 550         | 1700        | 1/1.0                                  | 3000          | 215         | 1810                     | 1310      | 針状   | -1.0  |
| 8    | 600         | 1900        | 1/1.1                                  | 4000          | 190         | 1281                     | 1281      | 針状   | -2.0  |
| 9    | 650         | 2100        | 1/1.2                                  | 5000          | 232         | 1318                     | 1318      | 針状   | -0.8  |
| 10   | 700         | 2300        | 1/1.3                                  | 6000          | 225         | 1260                     | 1260      | 針状   | -1.3  |
| 11   | 750         | 2500        | 1/1.4                                  | 7000          | 220         | 1235                     | 1235      | 針状   | -1.4  |
| 12   | 800         | 2700        | 1/1.5                                  | 8000          | 218         | 1275                     | 1275      | 針状   | -1.5  |
| 13   | 850         | 2900        | 1/1.6                                  | 9000          | 200         | 1260                     | 1260      | 針状   | -2.8  |
| 14   | 900         | 3100        | 1/1.7                                  | 10000         | 170         | 1065                     | 1065      | 針状   | -2.8  |
| 15   | 950         | 3300        | 1/1.8                                  | 11000         | 150         | 1035                     | 1035      | 針状   | -2.8  |
| 16   | 1000        | 3500        | 1/1.9                                  | 12000         | 130         | 1015                     | 1015      | 針状   | -2.5  |
| 17   | 1050        | 3700        | 1/2.0                                  | 13000         | 110         | 990                      | 990       | 針状   | -2.5  |
| 18   | 1100        | 3900        | 1/2.1                                  | 14000         | 90          | 950                      | 950       | 針状   | -2.5  |
| 19   | 1150        | 4100        | 1/2.2                                  | 15000         | 70          | 930                      | 930       | 針状   | -2.6  |
| 20   | 1200        | 4300        | 1/2.3                                  | 16000         | 50          | 910                      | 910       | 針状   | -2.6  |
| 21   | 1250        | 4500        | 1/2.4                                  | 17000         | 30          | 890                      | 890       | 針状   | -2.6  |
| 22   | 1300        | 4700        | 1/2.5                                  | 18000         | 10          | 870                      | 870       | 針状   | -2.6  |
| 23   | 1350        | 4900        | 1/2.6                                  | 19000         | 5           | 850                      | 850       | 針状   | -2.6  |
| 24   | 1400        | 5100        | 1/2.7                                  | 20000         | 2           | 830                      | 830       | 針状   | -2.6  |

※比較例(針状粉末の製造方法)  
※比較例(他の方法で得られる針状Fe-Co粉末の磁気特性)

以下、上記具体実施例と同様にしてモリブデン基体上にFe-Coを析出させた。そのときの蒸発ゾーンの温度、反応ゾーンの温度、 $\text{FeCl}_3$ と $\text{CoCl}_2$ の重量比、水素の流量、析出結晶の形態、 $\sigma_s$ , Hc, 耐湿特性(60℃ 90% RH 中7日間放置後の $\sigma_s$ の変化率)を試料番号2~12に示す。上記温度条件、圧力条件、および $\text{FeCl}_3$ と $\text{CoCl}_2$ の重量比の条件を本発明の範囲外とした試料番号18~22および他の針状Fe-Co粉末の製造方法との比較例(試料番号28~24)も合わせて示している。

#### 発明の効果

以上のように本発明によれば次の効果を得ることができる。前記表の実施例(試料番号1~12)と比較例(試料番号18~24)とを対比して分かるように、針状Fe-Coを作成する過程において気相反応を用いて作成した針状Fe-Co粉末は高い飽和磁化と高い保磁力が得られ、且つ耐候性(耐湿特性)に優れている。特に $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{CoCl}_2$ の蒸発温度が250℃~450℃、分解析出反応の温度が550℃~1150℃で、 $\text{FeCl}_3$ と $\text{CoCl}_2$ の重量比が1/0.01~

1/0.7の間で水素の流量が100cc/分~1000cc/分の間にあり、しかも炉の気圧が10~200Torrの範囲にある場合はより優れた特性が得られる。

#### 4. 図面の簡単な説明

図面は針状鉄を作成する装置の原理的な構造を示す説明図である。

(1) …水素供給ポンプ、(2) …反应用炉芯管、(3) …蒸発用ヒータ、(4) …析出反応用ヒータ、(5) …ポート、(6) …析出用基体、(7) …ロータリーポンプ、(8) …バルブ

代理人 森本 義弘

